

УДК 541.64:542.954

# ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ С КАРБОНИЛИРОВАНИЕМ (КАРБОНИЛИЗАЦИОННАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ) – НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1994 г. А. Л. Рusanов, И. А. Хотина

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

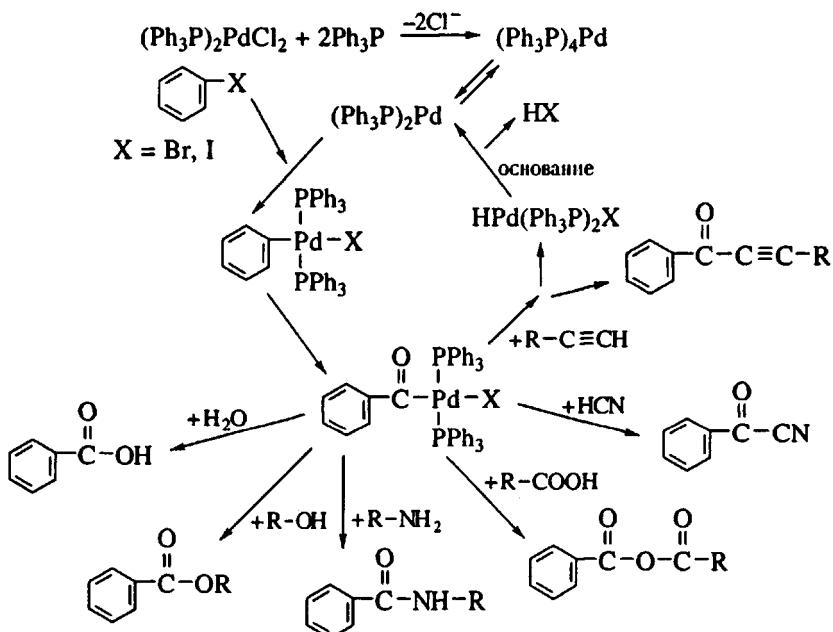
Поступила в редакцию 24.01.94 г.

Рассмотрен новый метод синтеза гетероцепных полимеров (полиэфиров, полиамидов, полигидразидов, полиимидов полибензоксазолов), основанный на взаимодействии ароматических ди- и тетрагалоидных соединений с диолами, диаминами, дигидразидами бис-(*o*-аминофенолами) в присутствии окиси углерода и комплексов палладия как катализаторов. Показано, что этот новый тип поликонденсационных процессов может быть эффективно использован для получения практически важных гетероцепных полимеров.

## ВВЕДЕНИЕ

Реакции поликонденсации, являющиеся основным методом синтеза различных гетероцепочных полимеров [1, 2], обогатились в последние годы новыми процессами синтеза высокомолекулярных соединений в частности поликонденсационными процессами с использованием активированных мономеров (силированных диаминов и других ди- и полифункциональных соединений [3 - 7], активированных ароматических эфиров дикарбоновых кислот [8] и т.д.); "прямой" поликонденсацией, предполагающей возможность использования в поликонденсационных процессах ароматических дикарбоновых кислот, а не дихлорангидридов [9, 10]; реакцией ароматического нуклеофильного полинитрозамещения [11, 12] и дру-

гими. Пять лет назад в литературе появились работы, касающиеся принципиального подхода к синтезу ряда гетероцепных полимеров – поликонденсации с карбонилированием (так называемой карбонилизационной поликонденсации) [13]. Этот метод позволяет синтезировать полимеры на основе галоидароматических мономеров и различных сомономеров (диамины, диолы, дигидразиды) в присутствии СО и комплексов переходных металлов [14 - 17]. Эти работы базируются на исследованиях реакций карбонилирования с использованием палладиевых катализаторов, осуществленных Хеком с сотр. в середине 70-х годов [18]. Модельные реакции карбонилизационной конденсации применительно к синтезу амидов, сложных эфиров, карбоновых кислот и других соединений протекают в соответствии со схемой [18, 19]



Подобный подход к получению полимеров, обычно синтезируемых с применением дихлорангидридов дикарбоновых кислот [1, 2], имеет ряд преимуществ: дигалоидароматические соединения, в частности ароматические дигаломиць, легко получаются прямым галогенированием ароматических соединений, тогда как ароматические дикарбоновые кислоты и их хлорангидриды образуются в результате многостадийных синтезов; в отличие от дихлорангидридов кислот дигалоидароматические соединения гидролитически стабильны и не вызывают коррозию аппаратуры.

Сравнение свойств полиэфиров, полиамидов, полигидразидов и полимидов [20, 21], полученных традиционными методами и с помощью карбонилизационной поликонденсации, показало, что принципиальных отличий в свойствах, например в молекулярных массах, для этих полимеров нет. Так в случае полииамида при карбонилизационной поликонденсации была достигнута молекулярная масса  $\bar{M}_w = 266\,400$ , что не ниже этого показателя для лучших образцов полимида, синтезируемых традиционными методами.

Таким образом, в настоящем обзоре мы не будем останавливаться на сравнении методов синтеза, а обратим внимание только на анализ основ-

**Таблица 1.** Зависимость выхода и логарифмической вязкости растворов полиэфиров от природы используемых палладиевых катализаторов\* [24]

Катализатор	Время реакции, ч	Полимер	
		выход, %	$\eta_{\text{лог.}}$ , дл/г
PdCl <sub>2</sub> /4Ph <sub>3</sub> P	0.9	99	0.48
Pd(OAc) <sub>2</sub> /4Ph <sub>3</sub> P	1.3	100	0.42
Pd(Ph <sub>3</sub> P) <sub>4</sub>	0.8	89	0.36
PdCl <sub>2</sub> (PhCN) <sub>2</sub> /4Ph <sub>3</sub> P	0.8	100	0.47
PdCl <sub>2</sub> · dppf***	2.1	97	0.40
PdCl <sub>2</sub> · dppb***	5.0	76	0.19
PdCl <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub>	1.0	96****	0.41
PdCl <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> /Ph <sub>3</sub> P	1.5	100	0.50
PdCl <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> /2Ph <sub>3</sub> P	1.6	100	0.51
PdCl <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> /3Ph <sub>3</sub> P	1.1	99	0.48
PdCl <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> /4Ph <sub>3</sub> P	2.7	100	0.51

\* Поликонденсацию осуществляли взаимодействием 2.5 ммоль 4,4'-дигаломифенилоксида с 2.5 ммоль бисфенола А, с использованием 5.5 ммоль ДБУ, 0.15 ммоль катализатора в 10 мл хлорбензола при 115°C в атмосфере CO.

\*\* Измерены в хлорбензоле (концентрация 0.5 г/дл при 30°C).

\*\*\* Принятые сокращения: dppf – 1,1'-бис-(дифенилфосфино)ферроцен, dppb – 1,4-бис-(дифенилфосфино)бутан.

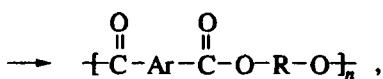
\*\*\*\* При поликонденсации выпадает палладиевая чернь.

ных достижений в области карбонилизационной поликонденсации.

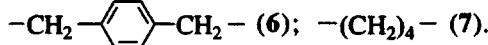
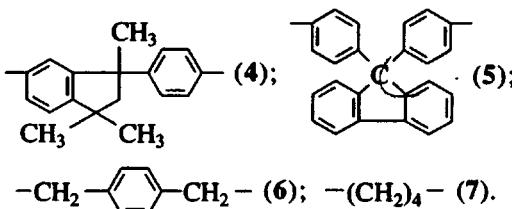
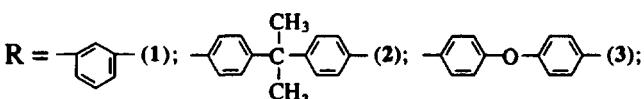
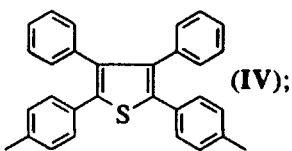
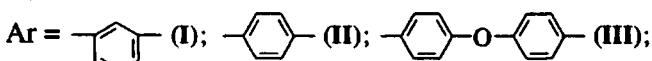
### СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРОВ

Синтез полиэфиров методом поликонденсации с карбонилированием базируется на исследованиях [22, 23], показавших, что ароматические бромиды реагируют в мягких условиях с гидроксилодержащими соединениями в присутствии CO- и Pd-катализаторов, что приводит к образованию сложных эфиров с высокими выходами.

Распространение этих процессов на синтез высокомолекулярных соединений привело к получению сложных полиэфиров [14 - 17, 24]:



где



Изучение закономерностей синтеза полиэфиров на примере взаимодействия бис-(4-бромфенил)оксида с бисфенолом А показало, что рассматриваемый процесс полиэтерификации является типичным поликонденсационным процессом.

Изучение зависимости логарифмической вязкости растворов полиэфиров и их выходов от природы растворителя и основания, используемого в качестве акцептора выделяющегося HBr, показало, что наилучшие результаты достигаются при использовании в качестве растворителя хлорбензола, а в качестве основания – 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ) и карбоната калия. Предпочтительно использовать ДБУ в некотором избытке. Оптимальная температура синтеза 115°C.

Как видно из табл. 1, поликонденсация с использованием палладиевых катализаторов протекает быстро и заканчивается за 3 ч

(исключение составляла реакция с использованием комплекса  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{dpbb}$ . Среди палладиевых катализаторов типа  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  и  $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$  наиболее эффективным оказался последний.

Использование трехкратного молярного избытка  $\text{Ph}_3\text{P}$  по отношению к палладиевому катализатору позволяет предотвратить высаждение в процессе поликонденсации палладиевой черни, понижающей активность катализатора. Наиболее высокомолекулярные полимеры образуются при использовании более чем 3 мол. % катализатора по отношению к мономерам.

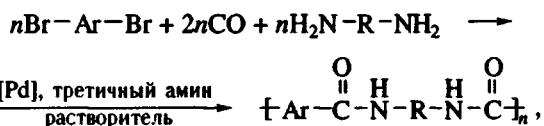
Как видно из табл. 2, ароматические полизифры обладают логарифмическими вязкостями растворов до 0.69 дL/g, тогда как алифатико-ароматические полизифры характеризуются меньшими вязкостями (0.18 - 0.36 дL/g). Полизифры, содержащие *n*-фениленовые группы, характеризовались низкими логарифмическими вязкостями (0.23 - 0.32 дL/g), что связано с их ограниченной растворимостью в хлороформе и выпадением из растворов в процессе поликонденсации. Оптимальное сочетание высоких вязкостных характеристик (0.26 - 0.69 дL/g) и лучшей растворимости в органических растворителях присуще тетрафенилиоференсодержащим полизифрам.

По данным ГПХ полизифр на основе бис-(4-бромфенил)оксида и бисфенола А с  $\eta_{\text{лог}} = 0.51$  дL/g имел  $M_n$  и  $M_w$  70500 и 88500 соответственно.

### СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ

Известно, что катализируемые палладием реакции ароматических бромидов с ароматическими аминами и CO легко приводят к образованию ароматических амидов [25]. Распространение этих реакций на синтез полимеров привело к получению ароматических [14 - 17, 26, 27], жирно-ароматических [28] и кремнийсодержащих [29] полiamидов.

Полiamиды синтезировали в соответствии со схемой



в которой Ar - те же радикалы, что и при синтезе полизифров, а также  (V); R = 1; 3; 6; ; ; ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-.

Поиск оптимальных условий синтеза ароматических полiamидов был осуществлен на примере взаимодействия *m*-дигромбензола с 4,4'-диамино-дифенилоксидом.

Таблица 2. Логарифмическая вязкость полизифров формулы  $\text{+Ar-C(=O)-O-R-O-C(=O)}_n$ , полученных поликонденсацией дигромидов с бисфенолами в присутствии палладиевых катализаторов\* [16, 24]

$-\text{R-}$ в бисфеноле	Значения логарифмической вязкости (дL/g) для $-\text{Ar-}$ в дигромиде			
	I	II	III	IV
1	—**	—**	0.35	0.39
2	0.20	0.32	0.53	0.50
3	—**	—**	0.08	0.69
4	0.19	0.23	0.34	0.34
5	0.18	0.27	0.42	0.52
6	0.26	0.24	—	0.36
7	0.18	0.23	0.26	0.26

\* Реакции осуществляли взаимодействием 2.5 ммоль дигромидов с 2.5 ммоль диолов в присутствии 5.5 ммоль ДБУ; 0.1 ммоль  $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$  и 0.2 ммоль  $\text{Ph}_3\text{P}$  в 10 мл хлорбензола при 115°C в течение 1.5 - 3.3 ч. Логарифмические вязкости измеряли при концентрациях 0.5% в *o*-хлорфеноле при 30°C.

\*\* В ходе поликонденсации полимер выпадал в осадок и не растворялся в *o*-хлорфеноле.

Изучение влияния природы растворителя и третичного амина на процесс поликонденсации показало, что наилучшим растворителем является ДМАА, а наиболее эффективным акцептором HBr - ДБУ. Наибольший выход и вязкость полимера достигаются при 115°C за 1.5 ч при использовании не менее двух эквивалентов третичного амина на бифункциональные мономеры.

Как и в случае синтеза полизифров, лучшие результаты получаются при использовании  $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2/\text{Ph}_3\text{P}$  (табл. 3).

Вязкостные характеристики полiamидов, полученных в оптимальных условиях, приведены в табл. 4. Поскольку некоторые полiamиды плохо растворяются в реакционной среде, они получены сравнительно низкомолекулярными. Для улучшения растворимости полимеров и предотвращения их высаждения из реакционных растворов использовали LiCl; следует, однако, отметить, что использование избыточного количества LiCl приводит к уменьшению вязкостных характеристик полiamидов, поскольку он взаимодействует с катализатором и уменьшает активность последнего. Наибольшие вязкостные характеристики (0.5 - 0.8 дL/g) характерны для тетрафенилиоференсодержащих полiamидов, которые обладают наилучшей растворимостью.

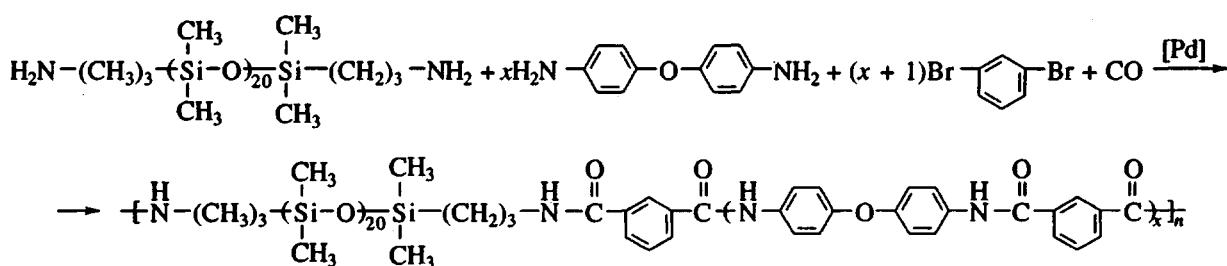
Закономерности синтеза жирно-ароматических полiamидов изучали на примере реакции гексаметилендиамина с бис-(4-бромфенил)оксидом в ДМАА [28]. В отличие от ароматических диаминов, алифатические диамины могут реагировать с ароматическими бромидами в отсутствие осно-

ваний, поскольку они сами являются достаточно сильными основаниями, способными нейтрализовать выделяющийся в качестве побочного продукта реакции HBr. Тем не менее для обеспечения равномолярного соотношения мономеров и получения высокомолекулярного продукта в реакциях синтеза жирно-ароматических полiamидов использовали акцепторы HBr, наилучшим среди которых оказался ДБУ. Использование других оснований – три-*n*-пропиламина, 4-диметиламинонапиридина, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана, 1,8-бис-(диметиламино)нафталина, CH<sub>3</sub>COONa и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> приводило к высаждению полимеров из реакционных растворов. Для успешного проведения поликонденсации требуется не менее двух эквивалентов ДБУ, но лучшие результаты были получены при использовании некоторого избытка этого основания.

Наибольшей каталитической активностью в случае синтеза жирно-ароматических полiamидов обладают PdCl<sub>2</sub> и PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub> в присутствии Ph<sub>3</sub>P (табл. 5). Чтобы в процессе поликонденсации полiamид оставался в растворе, нужно ис-

пользовать четырехкратный молярный избыток Ph<sub>3</sub>P относительно количества палладиевого катализатора. В условиях, принятых за оптимальные для взаимодействия гексаметилендиамина с 4,4'-дибромодифенилоксидом, был осуществлен синтез остальных жирно-ароматических полiamидов (табл. 6). Полiamид на основе  $\alpha,\alpha'$ -диамино-*n*-ксилола имеет меньшие значения логарифмической вязкости, что находится в соответствии с результатами изучения модельной реакции [25], согласно которым взаимодействие бензиламина с фенилбромидом в присутствии CO, катализируемое Pd-комплексами, приводило к получению N-бензилбензамида с невысоким выходом.

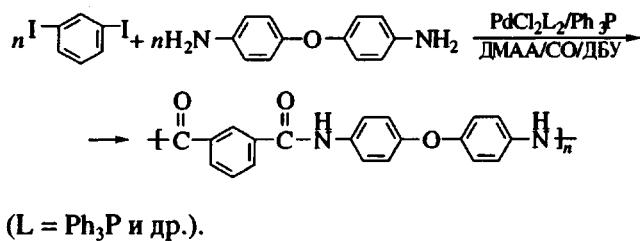
Реакции карбонилизационной поликонденсации диаминов с дигидрофениламины были использованы для получения полидиметилсилоксанарамидных блок-сополимеров [29]. Смесь  $\alpha,\omega$ -бис-(3-амино-пропил)полидиметилсилоксана, 4,4'-диаминодифенилоксида, *m*-дибромобензола и CO подвергали обработке PdCl<sub>2</sub> и Ph<sub>3</sub>P в DMAA при 115°C с образованием высокомолекулярных сополимеров



В работах [30, 31] для синтеза полiamидов вместо ароматических дигидрофениламинов использовали ароматические дийодиды, ставшие достаточно доступными соединениями в результате разрабо-

ток последних лет [32 - 34]. Известно [25], что модельная реакция йодбензола с анилином приводит к мягкому количественному образованию бензанилида [25].

Синтез полiamидов с использованием йодароматических соединений был проведен на примере взаимодействия *m*-дийодбензола с 4,4'-диамино-дифенилоксидом [30, 31]



(L = Ph<sub>3</sub>P и др.).

Было установлено [30], что использование вместо *m*-дибромобензола [26] его йод-аналога позволяет получить целевой полiamид значительно более высокой ММ и с большей скоростью (рисунок, а). Через 2 ч реакция с использованием *m*-дийодбензола завершается образованием полiamида с  $M_w \sim 24000$  ( $\eta_{log} = 0.75$  дЛ/г), тогда как реакция с *m*-дибромобензолом не заканчивается

Таблица 3. Синтез полiamида на основе *m*-дибромобензола и 4,4'-диамино-дифенилоксида с использованием различных катализаторов\* [24]

Катализатор	Время реакции, ч	$\eta_{log}^{**}$ , дЛ/г
PdCl <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> /2Ph <sub>3</sub> P	2.0	0.49
Pd(Ph <sub>3</sub> P) <sub>4</sub>	1.2	0.49
PdCl <sub>2</sub> /4Ph <sub>3</sub> P	2.0	0.44
Pd(OAc) <sub>2</sub> /4Ph <sub>3</sub> P	2.0	0.47
PdCl <sub>2</sub> (PhCN) <sub>2</sub> /4Ph <sub>3</sub> P	2.0	0.45

\* Поликонденсацию проводили взаимодействием 2.5 ммоль *m*-дибромобензола с 2.5 ммоль 4,4'-диамино-дифенилоксида в присутствии 6.0 ммоль ДБУ; 0.17 ммоль катализатора в 7.5 мл DMAA при 115°C.

\*\* Измерена для 0.5%-ных растворов в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 30°C.

даже через 6 ч, а максимальная  $\bar{M}_n$  не превышает 14 000 ( $\eta_{\text{лог}} = 0.51 \text{ дL/g}$ ). При повышении давления CO до 0.72 МПа различие в ходе реакций с применением *m*-дибромбензола и *m*-дийодбензола резко увеличивается (рис. 16). В этих условиях полiamид на основе *m*-дибромбензола даже через 24 ч достигал  $\bar{M}_n \sim 5000$  ( $\eta_{\text{лог}} = 0.15 \text{ дL/g}$ ), тогда как реакция с использованием *m*-дийодбензола за 90 мин приводила к образованию полiamида с  $\bar{M}_n \sim 30000$  ( $\eta_{\text{лог}} = 0.95 \text{ дL/g}$ ).

По мнению авторов работы [31] различия в скорости увеличения MM и в чувствительности к давлению CO реакций с участием дибром- и дийодбензола связаны с изменением лимитирующей стадии процессов при переходе от одной системы к другой.

Известно, что соединения нуль-валентного Pd претерпевают окислительное присоединение к арильиодидам (первая стадия реакции сочетания) быстрее, чем к арилбромидам [35], а стадией, лимитирующей образование  $\alpha$ -кетоамида из арильиода, является включение CO [36]. Кроме того, известно, что лимитирующей стадией при этерификации арилбромидов Pd, CO и спиртом является окислительное присоединение Pd [22, 37]. Повышенное давление CO способствует большей степени координации CO с Pd [38], делая Pd менее нуклеофильным и, таким образом, замедляя реакцию окислительного присоединения [39]. Следовательно, при использовании дибромароматических соединений определяющей стадией является окислительное присоединение катализатора, а увеличение давления CO замедляет эту реакцию. При использовании дийодссоединений определяющая стадия – включение CO. Повышение давления CO (концентрации CO) увеличивает скорость реакции и скорость роста MM.

Было найдено [30], что некоторый избыток амина способствует повышению MM целевого полiamида; аналогичные результаты были получены и в рамках работы [26]. Причиной этого является тот факт, что йодароматические соединения могут подвергаться восстановительному дегалогенированию; избыток амина ингибирует эту нежелательную побочную реакцию. Полiamид с наибольшей логарифмической вязкостью ( $\eta_{\text{лог}} = 1.20 \text{ дL/g}$ ) и средневесовой молекулярной массой ( $\bar{M}_n = 91000$ ) был получен при 5%-ном избытке диамина.

## СИНТЕЗ ПОЛИГИДРАЗИДОВ

Синтез полигидразидов методом карбонилиционной поликонденсации был осуществлен в соответствии со схемой [40]

Таблица 4. Вязкостные характеристики полiamидов общего формулы  $\text{--Ar--N}(\text{H})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{O})\text{--Ar--N}(\text{H})\text{--}$ , полученных взаимодействием ароматических дибромидов, диаминов и окси углерода с использованием палладиевых катализаторов\* [16, 26]

–Ar– в ди- бро- миде	Значения логарифмической вязкости (дL/g) для –R– в диамине			
	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>
I	0.25	0.36	0.43	0.55
II	0.43	0.30	0.41	0.61
III	0.42	0.60	0.63	0.71
IV	0.49	0.81	0.62	0.88
V**	0.21	0.25	0.31	0.47

\* Поликонденсацию проводили в присутствии PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>/2Ph<sub>3</sub>P и ДБУ в DMAA при 115°C при пропускании CO.

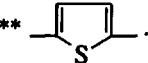


Таблица 5. Синтез жирно-ароматического полiamида с использованием различных катализаторов\* [28]

Катализатор	Время реакции, мин	Полимер	
		выход, %	$\eta_{\text{лог}}^{**}$ , дL/g
PdCl <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P)/2Ph <sub>3</sub> P	80	88	1.21
PdCl <sub>2</sub> /4Ph <sub>3</sub> P	80	78	1.14
PdCl <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> /2Tol <sub>3</sub> P	60	85	0.87
PdCl <sub>2</sub> · dppf	40	94	0.67
PdCl <sub>2</sub> · dpbp	60	77	0.84

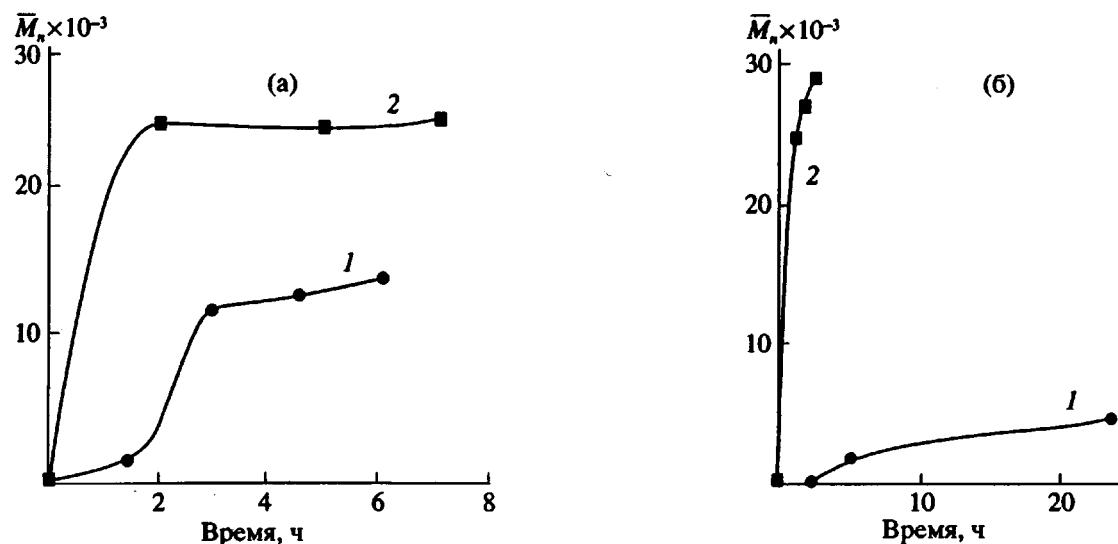
\* Реакции поликонденсации осуществлялись взаимодействием 2.5 ммоль гексаметилендиамина с 2.5 ммоль 4,4'-дибромифенилоксида в 5 мл DMAA при 115°C в присутствии 6.5 ммоль ДБУ и 0.15 ммоль катализатора.

\*\* Измерена для 0.5%-ных растворов в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 30°C.

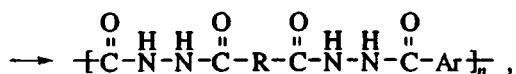
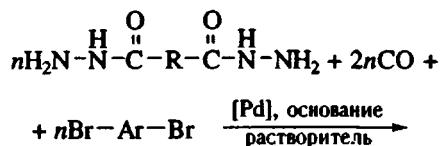
Таблица 6. Логарифмические вязкости жирно-ароматических полiamидов\* [28]

–Ar– в ди- бро- миде	Значения логарифмической вязкости (дL/g) для –R– в диамине			
	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> –	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> –	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> –	–CH <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –CH <sub>2</sub> –
I	0.82	0.26	0.49	0.15
II	0.36	0.26	0.36	0.16
III	1.21	0.66	0.71	0.21
IV	0.41	0.31	0.42	0.24

\* Поликонденсацию проводили взаимодействием 2.5 ммоль диамина с 2.5 ммоль дибромида в 5 мл DMAA при 115°C в течение 0.5 - 3.1 ч в присутствии 6.5 ммоль ДБУ; 0.15 ммоль PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub> и 0.3 ммоль Ph<sub>3</sub>P. Логарифмическая вязкость измерена для 0.5%-ных растворов полiamидов в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 30°C.



Изменение  $\bar{M}_n$  (ПММА эквивалент) в процессе синтеза с использованием *m*-дибромбензола (1) и *m*-диодбензола (2) при 90°C и давлении CO 0.1 (а) и 0.72 МПа (б) [30].



где R = ; ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-; Ar - те же, что при синтезе полиэфиров, а также (VI).

В ряду различных растворителей, опробованных для получения полигидразидов, наиболее высокомолекулярные полимеры образуются в ДМСО и ДМФА. В этом плане рассматриваемый процесс синтеза полигидразидов различно отличается от традиционного метода получения данных полимеров взаимодействием дихлорангидридов и дигидразидов дикарбоновых кислот [41, 42], при котором использование указанных растворителей совершенно неприемлемо.

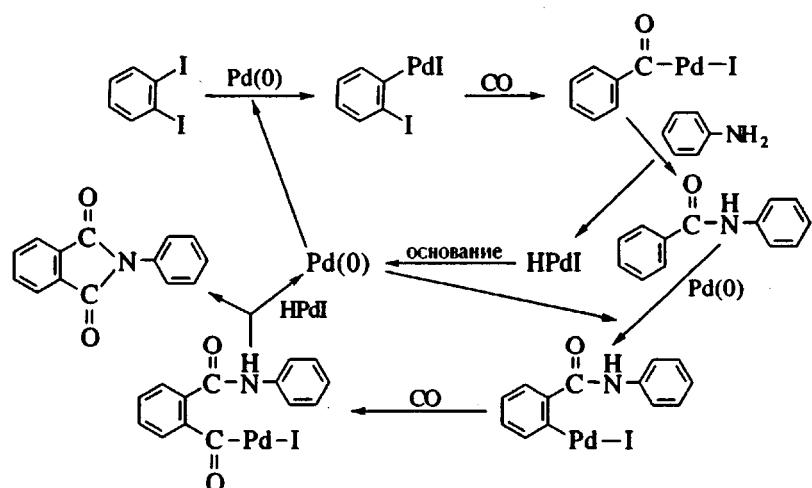
В ряду опробованных Pd катализаторов наиболее эффективным оказался Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>, а в ряду оснований-акцепторов HBr - ДБУ, а оптимальной температурой 95°C.

Полностью ароматические полигидразиды обладают логарифмической вязкостью 0.18 - 0.65 дL/g, а жирно-ароматические - 0.13 - 0.34 дL/g (табл. 7).

### СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ

Значительное внимание привлекло использование карбонилизации в синтезе полиимидов [43 - 46].

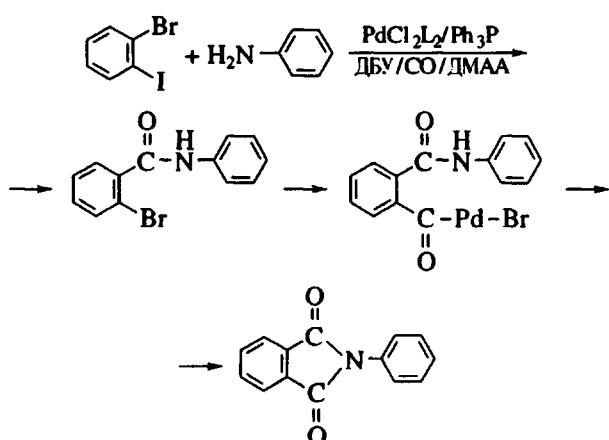
Согласно работам [43, 44], процесс образования N-фенилфталимида из *o*-диодбензола может быть представлен схемой



Pd(0) претерпевает окислительное присоединение к арильодиду с последующим включением CO и образованием Pd-ацильного комплекса. Последний при взаимодействии с анилином образует *o*-йоданилид. Гидройодид Pd(II), образующийся на этой стадии, восстанавливается с выделением HI, который нейтрализуется основанием. Регенерированный катализатор может далее вновь окислительно присоединяться к арильодиду с последующим включением CO и образованием нового ацильного комплекса, способного к циклобразованию с получением фталимида.

Альтернативная возможность включает нуклеофильную атаку анилина на координированный CO, присоединенный к арилпалладиевому комплексу с образованием арилкарбамоилпалладиевого интермедиата. Этот путь может быть реализован при использовании вторичных аминов [47]. Взаимодействие *o*-диiodбензола с анилином при 115°C, давлении CO 0.78 МПа в присутствии 3 мол. %  $\text{PdCl}_2\text{L}_2$  и 6 мол. %  $\text{Ph}_3\text{P}$  в DMAA привело к получению N-фенилфталимида с количественным выходом за 1.5 ч [44]. При этом же давлении CO, реакция с *o*-дибромбензолом требует для своего завершения почти 12 ч [43]. В тех же условиях, но при использовании *o*-бромидобензола, через 0.8 ч с 92%-ным выходом был получен амид без образования имида.

Следует отметить, что при взаимодействии *o*-бромидобензола с анилином образуется именно *o*-бромамид, а не *o*-йодамид, что указывает на большую реакционную способность йода в реакции образования амида [35]. Увеличение времени реакции до 4 ч приводит к получению N-фенилфталимида с выходом 71%.



(L =  $\text{Ph}_3\text{P}$  и др.).

Реакция имидизации может быть подавлена путем ее проведения в отсутствие  $\text{Ph}_3\text{P}$ ; это уменьшает скорость окислительного присоединения Pd(0) к арилбромиду. В таких условиях образование амида происходит за 0.8 ч, а затем протекает медленная (5.2 ч) циклизация в N-фенилфталимид.

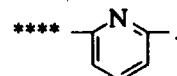
Таблица 7. Логарифмические вязкости полигидразидов, полученных в присутствии комплексов Pd\* [40]

-Ar- в дибромиде	Значения логарифмической вязкости** (дл/г) для -R- в дигидразиде			
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -
I	0.43	0.28	0.17	0.34
II	***	0.47	0.18	0.22
III	0.65	0.46	0.28	0.34
IV	0.23	0.49	0.24	0.30
V****	0.27	0.18	0.13	0.20

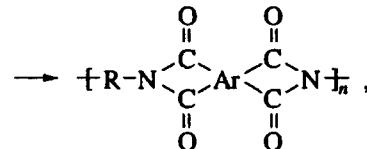
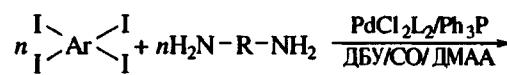
\* Поликонденсацию проводили взаимодействием 2.5 ммоль дигидразида с 2.5 ммоль дибромида в присутствии 6 ммоль DBU; 0.125 ммоль  $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$  в 10 мл ДМСО при 95°C в течение 3.0 - 24.5 ч в атмосфере CO.

\*\* Логарифмическая вязкость измерена для 0.5%-ных растворов полигидразидов в ДМСО при 30°C.

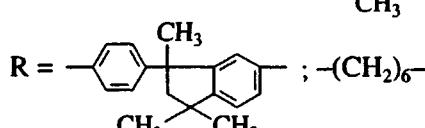
\*\*\* Полимер нерастворим в органических растворителях.



Для синтеза полиимидов были использованы тетрайодбензол и тетрайод-*n*-ксилол, полученные прямым йодированием бензола и *n*-ксилола [48], а также 3,3',4,4'-тетрайоддифенилсульфон [43]. В качестве дибромидодарomaticского соединения применяли 1,4-дибром-2,5-дийодбензол – продукт йодирования *n*-дибромбензола в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [49]. Для успешного осуществления одностадийного синтеза полиимидов сомономеры тетрагалоидарomaticских соединений, т.е. диамины, должны были быть подобраны таким образом, чтобы целевые полиимиды были растворимы в растворителе, используемом для проведения реакции синтеза полиимидов. Таким диамином является, в частности, 5-амино-3-(4-аминофенил)-1,1,3-триметилендан (ДФИ); кроме того, для получения полиимидов использовали гексаметилендиамин.



где Ar =



(L =  $\text{Ph}_3\text{P}$  и др.).

Таблица 8. Некоторые характеристики полиимидов на основе тетрайодароматических соединений и ДФИ [43]

Тетрайодароматическое соединение*	$\eta_{\text{дл/г}}$	Выход, %	$M_w^{**}$	$M_n^{**}$	Содержание I, мас. %
ТИБ	0.56	95	281000	17000	0.12
	-	86	115000	12000	8.6
	-	88	57600	9200	0.08
ТИК	-	-	4100	2600	2.1
ТИС	0.09	55	12600	5700	0.05
ТИБ***	0.42	79	13200	5900	0.01

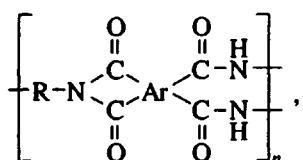
\* ТИБ – 1,2,4,5-тетрайодбензол; ТИК – 2,3,5,6-тетрайодксилол; ТИС – 3,3',4,4'-тетрайоддифенилсульфон.

\*\* Молекулярные массы найдены методом ГПХ (полистирольный эквивалент).

\*\*\* Полимер на основе гексаметилендиамина.

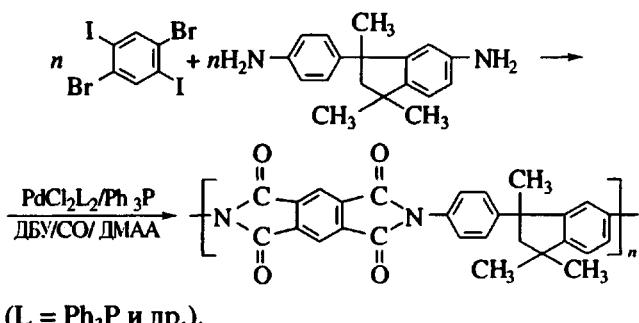
Наиболее детально был изучен синтез полиимидов с использованием 1,2,4,5-тетрайодбензола. Процесс осуществляли в течение 24 ч в ДМАА при 115°C, давлении CO 0.78 МПа, в присутствии ДБУ, 6 мол. %  $\text{PdCl}_2\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$ ) и 12 мол. %  $\text{Ph}_3\text{P}$ . Некоторые характеристики синтезированных полиимидов приведены в табл. 8.

Для синтезированных полиимидов характерны невысокие MM, широкое MMP и наличие значительного количества амидных связей, что может быть связано с частичным образованием разветвленной структуры типа



т.е. тетрайодароматические соединения могут вести себя как три- или тетрафункциональные соединения.

С целью использования мономеров, содержащих различные по реакционной способности функциональные группы, для синтеза полиимидов был выбран 1,4-дибром-2,5-дийодбензол

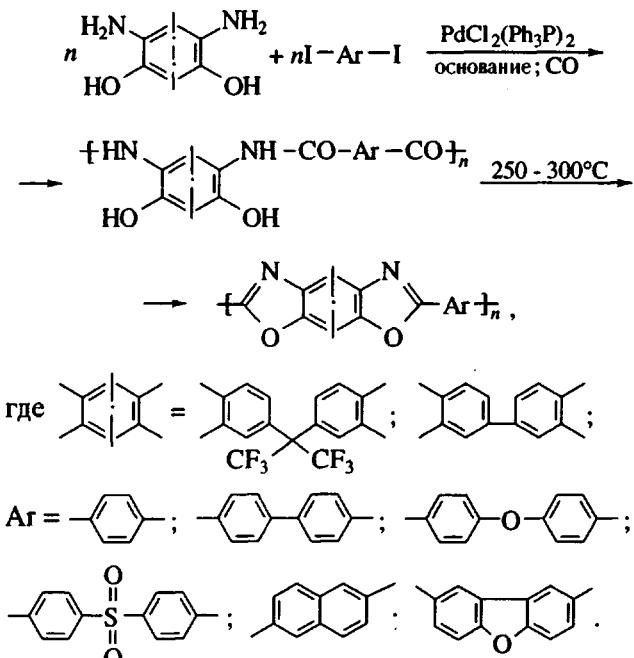


Осуществление поликонденсации с использованием 3 мол. %  $\text{PdCl}_2$  при 115°C, давлении CO

0.78 МПа в течение 24 ч привело к образованию полимера с  $\eta_{\text{дл/г}} = 0.08$  дл/г, характеризующегося  $M_w = 12400$  и  $M_n = 6800$ . Согласно данным элементного анализа, в полимере сохранилось около 80 мол. % брома и около 4 мол. % I, т.е. проведение реакции в упомянутых выше условиях позволяло подавить не только реакцию циклообразования, но и поликонденсации. Осуществление этой же реакции в присутствии 3 мол. %  $\text{Ph}_3\text{P}$  позволило получить полимер с большой  $M_w$  (31300) и  $M_n$  (11600) и меньшим содержанием Br и I (19.1 и 1.5% соответственно). Увеличение количества  $\text{Ph}_3\text{P}$  до 12 мол. % приводило к значительному повышению  $M_w$  (266400) и  $M_n$  (12700) полимера, уменьшению содержания Br (0.06 мас. %) и I (0.03 мас. %), однако и этот полимер был в достаточной степени разветвлен.

## ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЫ

Метод Pd-катализируемого карбонилирования был использован недавно [50] для получения полиоксиамидов из бис-(o-аминофенолов) и ди-йодароматических соединений. Полиоксиамиды являются растворимыми преполимерами для полибензоксазолов



Поликонденсацию проводили при избыточном давлении CO 0.72 МПа, в ДМАА или N-метилпирролидоне при 90 - 100°C в присутствии 0.17 мол. %  $\text{PdCl}_2\text{L}_2$  ( $\text{L}$  – обычно  $\text{Ph}_3\text{P}$ ) и сильных оснований, например ДБУ. В присутствии триэтиламина или N-метилморфolina высокомолекулярные полимеры получены не были. Полиоксиамиды имели  $M_w$  от 34100 до 49400 и  $M_n$  от 12500 до 30700. Термическая циклизация поли-

меров при 250 - 300°C приводила к получению полибензоксазолов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, осуществленные в последние годы, привели к разработке процессов синтеза полиэфиров, полиамидов, полигидразидов, полиимидов и полибензоксазолов, обладающих рядом достоинств по сравнению с традиционными методами синтеза этих полимеров. Перспектива промышленного использования карбонилизационной поликонденсации в ближайшем будущем маловероятна, однако в дальнейшем эти процессы могут представить не только теоретический, но и практический интерес.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1966.
2. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970.
3. Imai Y., Oishi Y. // Progr. Polym. Sci. 1989. V. 14. № 2. P. 173.
4. Русанов А.Л. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 9. С. 1492.
5. Kricheldorf H.R. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 54/55. P. 365.
6. Imai Y. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 54/55. P. 389.
7. Кацарава Р.Д., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 6. С. 1142.
8. Кацарава Р.Д. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1555.
9. Ueda M. // Kobunshi. 1986. V. 35. № 1. P. 128.
10. Васнецов В.А., Русанов А.Л., Кешитов М.Л., Овчинин М.К. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1987. Т. 23. С. 3.
11. Takekoshi T. // Polym. J. 1987. V. 19. № 1. P. 191.
12. Русанов А.Л., Такекоши Т. // Успехи химии. 1991. V. 60. № 7. P. 1449.
13. Vinogradova S.V., Vasnev V.A. // Chemistry Reviews (in press).
14. Imai Y. 33rd IUPAC Intern. Symp. Macromol. Montreal, 1990. C. 227. // РЖХим. 1991. № 12. С. 748.
15. Perry R.J., Turner S.R. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P. 1509.
16. Imai Y. // Chemtech. 1991. V. 21. № 9. P. 560.
17. Imai Y. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 54/55. P. 151.
18. Heck R.F. Palladium Reagents in Organic Synthesis. London; New York: Acad. Press. 1990.
19. Collman J.P., Hegedus L.S., Norton J.R., Finko R.G. Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry. California: University Science Books, 1987.
20. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.
21. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
22. Schoenberg A., Bartoletti I., Heck R.F. // J. Org. Chem. 1974. V. 39. № 22. P. 3318.
23. Stille J.K., Wong P.K. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. № 4. P. 532.
24. Yoneyama M., Kakimoto M., Imai Y. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 6. P. 2593.
25. Schoenberg A., Heck R.F. // J. Org. Chem. 1974. V. 39. № 23. P. 3327.
26. Yoneyama M., Kakimoto M., Imai Y. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 1908.
27. Yoneyama M., Konishi T., Kakimoto M., Imai Y. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1990. V. 11. № 8. P. 381.
28. Yoneyama M., Kakimoto M., Imai Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1989. V. 27. № 6. P. 1985.
29. Kakimoto M., Takao T., Imai Y. // Polym. Prepr. Jpn. 1990. V. 39. P. 307.
30. Perry R.J., Turner S.R., Blevins R.W. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 491.
31. Turner S.R., Perry R.J., Blevins R.W. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4819.
32. Rule M., Lane D.W., Larkins T.N., Tustin G.C. Pat. 4746758 USA // Chem. Abstrs. 1989. V. 110. 38720n.
33. Rule M., Lane D.W., Larkins T.N., Tustin G.C. Pat. 4792641 USA // Chem. Abstrs. 1989. V. 110. 117151f.
34. Rule M., Tustin G.C., Carver D.L., Fauver G.C. Pat. 4792642 USA // Chem. Abstrs. 1989. V. 110. 233614h.
35. Fitton P., Rick E.A. // J. Organomet. Chem. 1971. V. 28. № 2. P. 287.
36. Ozawa F., Soyama H., Yanagihara H., Aoyama I., Takanaga H., Izava K., Yamamoto T., Yamamoto A. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 11. P. 3235.
37. Moser W.R., Wang A.W., Kildahl N.J. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 9. P. 2816.
38. Inglis T., Kilmer M. // Nature Phys. Sci. 1972. V. 239. P. 13.
39. Hidai M., Hikata T., Wada Y., Fujikura Y., Uchida Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975. V. 48. № 7. P. 2075.
40. Yoneyama M., Kakimoto M., Imai Y. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 11. P. 4152.
41. Frazer A.H., Wallenberger F.T. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 3. P. 1137.
42. Frazer A.H., Wallenberger F.T. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 3. P. 1137.
43. Perry R.J., Turner S.R. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 54/55. P. 159.
44. Perry R.J., Turner S.R. // J. Org. Chem. 1991. V. 56. № 23. P. 6573.
45. Perry R.J., Turner S.R. Pat. 4933467 USA // Chem. Abstrs. 1990. V. 113. 191156q.
46. Perry R.J., Turner S.R. // Am. Chem. Soc. Polymer Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 335.
47. Huang L., Ozawa F., Yamamoto A. // Organometallics. 1990. V. 9. № 9. P. 2603.
48. Mattern D.L. // J. Org. Chem. 1984. V. 49. № 17. P. 3051.
49. Hart H., Harada K., Du C.J. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 17. P. 3104.
50. Perry R.J., Turner S.R., Blevins R.W., Wilson B.D. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 706.

# **Carbonylation Condensation Polymerization: A Novel Method for the Synthesis of Heterochain Polymers**

A. L. Rusanov and I. A. Khotina

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

**Abstract** – A new method for the synthesis of heterochain polymers (polyesters, polyamides, polyhydrazides, and polyimides) is discussed. In this method, aromatic di- and tetrahalide compounds are brought to react with diols, diamines, or dihydrazides in the presence of carbon monooxide and complexes of palladium as catalysts. This new type of condensation polymerization processes may be effectively used to prepare heterochain polymers.

Сдано в набор 28.04.94 г. Подписано к печати 06.07.94 г. Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>  
Офсетная печать Усл. печ. л. 22.0 Усл. кр.-отт. 135 тыс. Уч.-изд. л. 22.0 Бум. л. 11.0  
Тираж 603 экз. Заказ 1357